Die Anwendung

des

Nitroso-β-naphtols

in der anorganischen Analyse.

Einige neue Trennungsmethoden mittels dieses Körpers.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Robert Burgass

aus Plathe a./R.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1896.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

Meiner Mutter

in Liebe

zugeeignet.

Der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0220

Die Anwendung des Nitroso-β-naphtols in der anorganischen Analyse.

Einige neue Trennungsmethoden mittels dieses Körpers.

Es sind in der anorganischen Chemie vielfach Methoden in Anwendung, mittels organischer Verbindungen gewisse Metalle von anderen zu trennen und quantitativ zu bestimmen.

Dahin gehört die Fällung des Eisens mittels essigsauren Natriums als basisch essigsaures Eisenoxyd, des Calciums als Calciumoxalat, des Kupfers mittels Rhodankaliums, die Anwendung der Bernsteinsäure, des dithiocarbaminsauren Ammons, des Dinitroresorcins und anderer Körper. In letzter Zeit ist es ein Produkt des Steinkohlentheers, das Nitroso-β-naphtol, gewesen, welches wegen seines eigentümlichen Verhaltens zu einigen Metallen das Interesse der analytischen Chemie in Anspruch genommen hat. Da das Nitroso-β-naphtol käuflich selten zu erhalten ist und auch zu anderen Zwecken Verwendung findet, dürfte es vorteilhaft sein, sich selber diesen Körper im Laboratorium herzustellen. Die meisten der bekannten Methoden leiden nun an manchen Übelständen. Die von Waltker[1]) angegegebene Herstellungsweise verbietet sich zur Darstellung von grösseren Mengen von selbst; auch die

[1]) Chem. Ber. XII. 399.

von Stenhouse und Groves[1]) empfohlene verlangt einerseits die Anwendung sehr grosser Flüssigkeitsmengen und verläuft andererseits nicht ohne erhebliche Verluste. Köhler's patentiertes Verfahren[2]), welches auf der Wechselwirkung von Phenolen und Metallnitriten in neutraler Lösung beruht, hat sich für die Gewinnung von Nitrosonaphtolen keineswegs bewährt. Erwärmt man nach Köhler's Angaben β-Naphtol in wässriger Lösung mit einem Gemisch von Natriumnitrit und Zinkvitriol auf 60—70°, so wird das Naphtol nur sehr langsam angegriffen; je länger man indessen den Process fortführt, desto mehr Harz erhält man neben unreinem Nitrosonaphtol. Erhitzt man gar zum Sieden, so verschmiert sich bald die ganze Masse. Noch ungünstigere Resultate erhält man beim Nitrosieren von α-Naphtol. Der Grund der leichten Harzbildung bei dieser Methode sowohl wie bei der von Stenhouse und Groves liegt in der gegenseitigen Empfindlichkeit der Naphtole und Nitrosonaphtole in wässriger Lösung. Durch eine geringe Modifikation des Köhler'schen Verfahrens nun ist es Henriques und Ilinski gelungen, die Harzbildung vollkommen zu umgehen und damit die Gewinnung des Nitrosonaphtols zu einer einfachen zu machen. Ja, man hat garnicht nötig, von chemisch reinem Naphtol auszugehen. Operiert man nämlich in alkoholischer Lösung, so kann man Naphtol tagelang in Metallnitriten kochen, ohne dass eine irgendwie erhebliche Harzbildung eintritt.

Werden 0,75 Teile Chlorzink mit einem Teile käuflichen β-Naphtols in sechs Teilen Spiritus gelöst, und setzt man zu dieser siedenden Lösung eine kon-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 189, 145 und Ilinski, Chem. Ber. XVII, 2584.

[2]) D. R. P. 25469 und Chem. Ber. XVI, 3080.

zentrierte wässrige Lösung von 0,5 Teilen Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit bald rot, und nach kurzem Kochen beginnt sich das rotbraune Zinksalz des Nitrosonaphtols abzuscheiden. Man lässt das Ganze des Nachts stehen und wäscht mit Alkohol aus. Das Zinksalz wird mit etwa 10 Teilen Wasser angerührt und mit 0,8—1 Teilen Natron kurze Zeit digeriert, bis sich alles in das grüne krystallinische Natriumsalz verwandelt hat, während das Zink in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten wird das Natriumsalz abfiltriert, mit wenig Wasser ausgewaschen und dann direkt mit nicht zu verdünnter Salzsäure in der Kälte zersetzt. Man erhält so nach dem Filtrieren und Waschen fast chemisch reines Nitrosonaphtol, das für die meisten Zwecke einer Reinigung nicht mehr bedarf. Wird eine solche beliebt, so braucht man nur das Produkt in Soda zu lösen und nach dem Filtrieren mit Schwefelsäure zu fällen. Die Ausbeute beträgt 110—115 % des angewandten Naphtols. In der Lauge befinden sich nur ganz geringe Mengen harziger Produkte, auch unzersetztes Naphtol. —

Den Anstoss zu den Trennungsmethoden mittels Nitroso-β-naphtols hat M. Ilinski-Moskau gegeben. Er beschäftigte sich mit der Darstellung des Nitrosonaphtols[1]), und beim Ausspülen der Gläser zeigte sich eine eigentümliche grüne Färbung, die er auf

---

[1]) Die Constitution des Nitroso-β-Naphtols wird gewöhnlich aufgefasst als $C_{10}H_6\begin{cases}OH(\alpha)\\NO(\beta)\end{cases}$. Goldschmidt legt dar (Chem. Ber. XVII), dass den Nitrosonaphtolen die Constitution $(C_{10}H_6O)N \cdot OH$ zukommt, wonach dann die mit Metallen entstehenden Verbindungen als Nitrite $(ON \cdot OR)$ aufzufassen sind, bei denen ein Sauerstoffatom durch den Naphtochinonrest $C_{10}H_6O$ vertreten ist. Das Nitrosonaphtol wird dargestellt und ist zu beziehen von C. A. F. Kahlbaum-Berlin.

den nicht unbedeutenden Eisengehalt des Moskauer Leitungswassers zurückführen zu müssen glaubte. Mit dieser Beobachtung wandte er sich an G. v. Knorre-Berlin, und dieser hat, anfangs in Gemeinschaft mit Ilinski, nicht allein das eigentümliche Verhalten des Nitrosonaphtols zu Metallen genauer studiert, sondern auch mehrere darauf basierende Trennungsmethoden gefunden. So hat er dem analytischen Chemiker ein nicht nur qualitativ höchst charakteristisches, sondern auch für die quantitative Praxis wichtiges Reagenz, man könnte fast sagen ein Gruppenreagenz, in die Hand gegeben.

G. v. Knorre und M. Ilinski[1]) beobachteten zuerst das Verhalten des Nitrosonaphtols zu Kobalt genauer. Sie versetzten eine neutrale, wässrige Lösung von Nitroso-β-naphtolnatrium[2]) mit überschüssiger Kobaltsalzlösung und es entstand ein braunroter Niederschlag von der Zusammensetzung $[C_{10}H_6O_2(NO)]_2Co$[3]), Kobaltonitrosonaphtol. Versetzt man statt der neutralen wässrigen Lösung des Nitroso-β-naphtolnatriums eine alkoholische, alkoholisch wässrige oder essigsaure Lösung von Nitroso-β-naphtol mit der Lösung eines neutralen oder mit Salzsäure angesäuerten Kobaltsalzes, so resultiert Kobaltinitrosonaphtol $[C_{10}H_6O(NO)]_3Co$[4]). Der schön purpurrote voluminöse Niederschlag erweist sich gegen Säuren, Alkalien, Oxydations- und Reduktionsmittel in höchstem Grade beständig[5]). Anders jedoch ist

---

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XVII, 2592.

[2]) Chem. Ber. XVIII, 2585.

[3]) O. Hoffmann (Chem. Ber. XVIII) will bereits 1883 diese Körper gekannt haben, was er aber erst nach dem Erscheinen der Knorre-Ilinski'schen Arbeit mitteilte.

[4]) Chem. Ber. XVIII, 700.

[5]) Das Kobalt ist in seinen gewöhnlichen Reaktionen naskiert, und nur beim Erwärmen mit Schwefelammonium

das Verhalten zum Nickel. Aus einer Nickelsalzlösung wurde durch eine Lösung von Nitrosonaphtol in 50procentiger Essigsäure ein braungelber Niederschlag gefällt, welchem durch Salzsäure und Schwefelsäure mit Leichtigkeit das Nickel entzogen wird, unter Abscheidung von Nitrosonaphtol, das bei Gegenwart einer genügenden Menge von Salzsäure in Lösung bleibt. Versetzt man daher eine essigsaure Lösung von Nitroso-β-naphtol mit etwas Salzsäure und darauf mit Nickelsalz, so bleibt das Nickel in Lösung, und aus diesem Verhalten der Nickel- und Kobaltverbindungen gegen Salzsäure ergiebt sich eine Trennungsmethode der beiden Metalle, die durch zahlreiche Versuche erprobt ist. — Weitere Versuche zeigten, dass sich auch Eisen[1]) und Kupfer[2]) auf analoge Weise unter Bildung von Ferri- und Kupfernitrosonaphtol quantitativ fällen lassen, während andererseits Aluminium, Cadmium, Calcium, Magnesium, Mangan, Quecksilber, Zink und Chrom in Lösung bleiben[3]). M. Schleier[4]) wies nach, dass sich auch eine genaue Trennung von Eisen und Beryllium mittels Nitroso-β-naphtol leicht ausführen lässt.

---

bildet sich Schwefelkobalt unter Reduktion des organischen Restes. 50procentige Essigsäure löst den Körper unter Erhitzen spurenweise auf; nach dem Erkalten scheidet sich die Verbindung wieder aus.

[1]) Ber. d. Chem. Ges. XVIII, Heft 14.

[2]) Ber. d. Chem. Ges. XX, Heft 2.

[3]) Vergleiche Ber. d. Chem. Ges. v. Oesterr. zur Förderung der chem. Industrie, Band 8 (1880); ferner Chem. Ind. 1887 Nr. 4, bezügl. der Trennung von Eisen und Mangan. Vergleiche auch „Stahl und Eisen" 1887, 170. Ferner Chem. Ber. 1885, 702. — Endlich H. Kofahl: Methode zur Bestimmung und Trennung von Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt; Inaugural-Dissertation Berlin 1890.

[4]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XVIII, Heft 5.

Im Anschluss an diese vorhergegangenen Versuche dürfte es eine nicht undankbare Aufgabe sein, das Verhalten des Nitroso-β-naphtols gegen eine Reihe noch übriger wichtiger Metalle näher zu untersuchen und darauf basierende Trennungsmethoden festzustellen, sowie nachzuweisen, welche Bedingungen und welche Körper bei Ausführung der Bestimmungen mittels Nitrosonaphtols den Gang der Analyse stören.

Zunächst mögen einige Ergänzungen der bekannten Methoden folgen.

Wie G. v. Knorre nachgewiesen, lassen sich sowohl Kobalt wie Eisen, falls letzteres als Oxyd vorhanden[1]), durch eine essigsaure Lösung von Nitrosonaphtol einzeln bestimmen, wenn sie als Chloride oder Sulfate vorhanden sind, und es liegt der Gedanke nahe, das Kobalt und Eisen zugleich durch Nitrosonaphtol zu fällen, die Summe der Oxyde zu wägen, dann Eisen nach Auflösung desselben in Salzsäure als Eisenoxyd und aus der Differenz das Kobalt zu bestimmen.

Das Verfahren, welches sich in vollkommen glatter Weise ausführen lässt, ist folgendes:

Die das Eisen und Kobalt als Sulfate oder Chloride enthaltende Lösung versetzt man, falls noch keine freie Salzsäure zugegen, mit 2 bis 3 Kubikcentimeter Salzsäure, kocht auf, und nachdem man auf ca. 95° hat abkühlen lassen, setzt man eine heisse Lösung von Nitrosonaphtol in 50procentiger Essigsäure hinzu, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Zuvor hat man die Lösung von Kobalt und Eisen mit 10 bis 20 ccm Essigsäure zu versetzen, um das Nitrosonaphtol gelöst und reaktionsfähig zu erhalten, da dasselbe in Wasser sich leicht ausscheidet. Nach dem Erkalten stellt man durch

[1]) Chem. Ber. 1885, 2733.

Hinzufügen von ein Paar Tropfen Nitrosonaphtol-lösung die Probe an, ob noch ein charakteristischer Niederschlag des Eisens oder Kobalts entsteht, wobei man sich jedoch durch etwa ausfallendes gelbes Nitrosonaphtol nicht täuschen lassen darf. Bei einiger Erfahrung unterscheidet man leicht die Farbe des ausfallenden betreffenden Niederschlages oder des Nitrosonaphtols. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit zeigt nach Fällung der Metalle mitunter eine andere Färbung als vorher. Der Grund liegt darin, dass zur eventuellen Oxydation des Kobalts (wenn als Oxydul vorhanden) ein Sauerstoffatom nötig war, welches dann in der NO-Gruppe des Nitrosonaphtols durch zwei Atome Wasserstoff ersetzt wurde, so dass aus $C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\NO\end{matrix}$ das $C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$ entstand, welches der Lösung eine dunkelgelbe bis rotbraune Färbung verleiht.

Zeigt sich nach Zusatz von Nitrosonaphtol kein neuer Niederschlag, so kann man filtrieren und zuerst mit leicht salzsäurehaltigem Wasser, dann mit heissem Wasser auswaschen. Den voluminösen Niederschlag bringt man feucht, nachdem man ihn eine halbe Stunde hat stehen lassen oder durch vorsichtigen Druck gegen das zusammengefaltete Filtrum des grösseren Teiles seiner Feuchtigkeit beraubt hat, ohne Weiteres in einen geräumigen, geschlossenen, tarierten Tiegel (Platin), den man direkt der Flamme eines guten Dreibrenners oder besser eines Muencke-schen Patentbrenners (mit kegelförmigem Schornstein) aussetzen kann. Ein Trocknen des Niederschlages oder Hinzufügen von krystallisierter Oxalsäure zu dem getrockneten Niederschlage, um das Verpuffen der Substanz zu verhindern, ist nicht notwendig. Ich habe bei meinen sämtlichen Versuchen stets den feuchten Niederschlag in den Tiegel gebracht

und nie zeigte sich ein Aufspritzen oder Verpuffen desselben; vorausgesetzt, dass der Platintiegel geräumig genug war. Da die mittels Nitrosonaphtol erhaltenen Niederschläge sehr voluminös sind, empfiehlt es sich, namentlich bei Fällung von mehreren Metallen zugleich, nicht zuviel Substanz (0,2—0,25 g) zu nehmen. Der zu verwendende Platintiegel darf nur zu einem Drittel ungefähr mit dem Niederschlage angefüllt sein, da bei grösseren Mengen die energische Zersetzung doch das Resultat in Frage stellen könnte. Beim Erhitzen des Niederschlages entweicht zuerst das Wasser unter Zischen, darauf zersetzt sich unter gelbbrauner Dampfbildung das Nitrosonaphtol oder es sublimiert teilweise über, bis es bei weiterem Erhitzen unter stark russender Flamme verbrennt. Sobald keine brennbaren Gase mehr auftreten, entfernt man die Flamme, hebt den Deckel ab, den man durch Hineinhalten in die Flamme von der anhaftenden Kohle zu reinigen hat, und glüht den kohligen Rückstand stark unter Luftzutritt und zwar in der Weise, dass man durch die Spitze der Flamme den unteren Teil des nun fast wagerecht gestellten Tiegels erhitzt. Dadurch wird eine leichte Zirkulation der Luft im Innern des Tiegels und eine gelinde Sauerstoffzufuhr bewirkt, somit dem Auftreten reduzierender Gase vorgebeugt, was C. Krauss[1]) beim Glühen des Kobaltrückstandes für Resultat gefährdend hält. Den Deckel des Tiegels lehne man, um sicher das Auffliegen leichter Stäubchen zu verhindern, schräg in den Tiegel hinein. Die Veraschung des Niederschlages geht auf diese Weise schnell und leicht von statten, namentlich wenn man, wie G. v. Knorre es empfiehlt, denselben mittels eines starken Platinstabes einige Male umrührt.

[1]) Chem. Ber. 1885.

Der Rückstand enthält bei unserem Versuche ein Gemenge von Eisenoxyd und Kobaltoxyduloxyd, der in seiner Gesamtheit zu wägen ist. Um nun den Gehalt an Eisenoxyd zu bestimmen, löse ich den Rückstand in Salzsäure, dampfe ein, neutralisiere und fälle das Eisen durch Natriumacetat oder Ammoniak, löse den entstehenden Niederschlag in Salzsäure und fälle wiederum mit Ammoniak, welche Operation zwei- bis dreimal zu wiederholen ist, um sicher zu sein, dass man reines Eisenhydroxyd erhält. Ein Titrieren des Eisens nach Reduktion ist auch statthaft. Der Niederschlag des Eisens wird getrocknet, geglüht, sodann das Eisen aus dem entstehenden Oxyd berechnet. Die Differenz giebt mir den Gehalt des Rückstandes an Kobaltoxyduloxyd an, eventuell kann das Kobalt aus dem mit Essigsäure angesäuerten Filtrate leicht durch abermalige Fällung mittels Nitrosonaphtol bestimmt werden; jedoch bietet die Bestimmung aus der Differenz genügende Sicherheit.

Als Beleg gebe ich folgende Analysen:

	Angewandte Substanz.	Summe des Rückstandes	Gefundenes Eisenoxyd.	Gehalt an Eisen.	Differenz für Kobalt.
1.	0,0429 Fe 0,0308 Co	0,1035	0,0611	0,0427	0,0315
2.	0,0502 Fe 0,0392 Co	0,1328	0,0715	0,0500	0,0395
3.	0,0429 Fe 0,0308 Co	0,1035	0,0604	0,0422	0,0316

Die Gegenwart der Phosphorsäure bei Fällungen mittels Nitrosonaphtols.

Bei Gegenwart von Phosphorsäure zeigte nach G. v. Knorre[1]) der Eisenniederschlag nicht unerhebliche Mengen von Phosphorsäure. Mitunter fiel die Phosphorsäure fast quantitativ aus. Auch bei mannichfacher Abänderung der Versuchsbedingungen lässt sich stets im Eisenoxyd Phosphorsäure, wenn auch mitunter nur in wenigen Milligrammen, nachweisen, obgleich die Lösung eines Alkaliphosphates oder von freier Phosphorsäure nach Zusatz von Nitrosonaphtol in Essigsäure keine Phosphorsäure im Niederschlage erkennen lässt, da reines Nitrosonaphtol ausfällt. Auch die Gegenwart von Salzsäure vermag bei Fällungen des Eisens mit Nitrosonaphtol die mitausgefallene Phosphorsäure nur teilweise in Lösung zu bringen. Ist in der das Eisen enthaltenden Flüssigkeit nur wenig freie Salzsäure vorhanden, so fällt, bei Anwesenheit eines reichlichen Überschusses von Eisen im Verhältnis zur Phosphorsäure, diese fast quantitativ aus mit dem Eisenniederschlage. Das Filtrat zeigt nur wenige Milligramme Phosphorsäure. Während also bei Anwesenheit freier Salzsäure die Phosphorsäure zum Teil ausfällt, zum Teil in Lösung bleibt, gelingt es, die Gesamtmenge der Phosphorsäure mit dem Eisen zu fällen, wenn man nach annähernder Neutralisation der Lösung den letzten Rest der freien Salzsäure durch Zufügen von Ammoniumacetat durch freie Salzsäure ersetzt. Unter der Voraussetzung, dass das Eisen im Überschuss vorhanden war, zeigt das Filtrat keine Reaktion auf Phosphorsäure.

[1]) Ber. d. Chem. Ges. 1885, S. 2733.

Bei der Fällung des Kupfers mittels einer Lösung von Nitrosonaphtol in Essigsäure haben sich mir keinerlei Schwierigkeiten entgegengestellt, ebensowenig wie beim Kobalt, und die Resultate waren zufriedenstellende, auch wenn die Phosphorsäure in grösseren Quantitäten vorhanden war. Die mit ein paar Tropfen Salzsäure angesäuerte Lösung von Kupfer ist nach Zusatz von 10—15 ccm Essigsäure mit Nitrosonaphtollösung zu versetzen, der Niederschlag nach dem Absitzen zu filtrieren und zu glühen. Das gefundene Kupferoxyd zeigte nach Auflösung desselben in Salzsäure keinerlei Reaktion auf Phosphorsäure.

Als Beleg mögen folgende Analysen dienen, bei denen in phosphorsaurer Lösung Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5$ aq) verwandt wurde, welches 25,26 % Kupfer enthielt.

	Angewandtes Sulfat.	Gefundenes CuO.	Gefundene Procente Cu.	Theorie.
1.	0,5410 g	0,1710	25,20 %	25,26 %
2.	0,4812 g	0,1522	25,22 %	25,26 %
3.	0,3641 g	0,1154	25,19 %	25,26 %

Die Menge der anwesenden freien Phosphorsäure habe ich bei den verschiedenen Bestimmungen gesteigert. Sie beträgt im ersten Falle 0,1 g, im zweiten 0,4 g, im dritten 0,8 g Natriumphosphat. Auch bei einem Überschusse blieb das Filtrat gänzlich frei von Phosphorsäure. Was den Zusatz von freier Salzsäure anbetrifft, so sind auf 100 ccm der das Kupfer enthaltenden Lösung 4–5 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,12 hinzuzufügen. Bei grösseren Mengen freier Salzsäure wirkt dieselbe lösend auf den Niederschlag von Kupfernitrosonaphtol.

Verhalten des Nitrosonaphtols zu Antimon, Arsen, Zinn, Wismuth, Silber, Molybdän und Wolfram.

Antimon.

Eine neutrale Lösung von Antimon wurde nach vorherigem Zusatz von 10 ccm 50procentiger Essigsäure mit Nitrosonaphtol versetzt. Es zeigte sich, wenn die Fällung heiss vorgenommen wurde, kaum ein Niederschlag. Erst beim Erkalten wurde ein solcher bemerkbar, welcher sich jedoch als fast rein ausgeschiedenes Nitrosonaphtol erwies, denn in dem abfiltrierten Niederschlage waren nur ganz minimale Mengen von Antimon nachzuweisen. Setzt man der Lösung eines Antimonsalzes einige Tropfen Salzsäure, und, um das sich bildende Antimonoxychlorid aufzulösen oder dessen Bildung zu verhindern, 5—10 ccm Weinsäure (1 : 5)[1]) hinzu, so bleibt das Antimon vollständig in Lösung und der im Platintiegel geglühte Niederschlag verbrennt ohne Rückstand, bestand also aus reinem Nitrosonaphtol. Die Vermutung, auf diese Weise die durch Nitrosonaphtol fällbaren Metalle von Antimon trennen zu können, wurde durch eine Reihe von Analysen bestätigt, bei denen das Antimon zum Teil in grösseren Mengen als das zu fällende Metall vorhanden war. Das Antimon, welches sowohl als Antimonsäure wie als antimonige Säure zugegen war, blieb bei Fällungen von Eisen, Kobalt und Kupfer vollständig in Lösung und die geglühten Oxyde liessen nach Auflösung derselben in Säuren keinerlei Reaktion auf Antimon erkennen. Auch die Gegenwart von freier Phosphor-

[1]) Es wurde bei den folgenden Versuchen stets Weinsäurelösung von dem Verhältnis 1:5 verwandt.

säure störte bei Fällungen des Kupfers und Kobalts den Gang der Analyse nicht, auch wenn sie in bedeutenderen Mengen vorhanden war. Die Trennung des Kobalts, Kupfers und Eisens von Antimon, mögen sie einzeln oder in ihrer Gesamtheit zugegen sein, ist nun in der Weise vorzunehmen, dass man die mit wenigen Tropfen Salzsäure angesäuerte Lösung (beim Kobalt ist eine reichlichere Menge nicht schädlich) mit ca. 10 ccm Weinsäurelösung versetzt, 10 ccm Essigsäure hinzufügt und aufkocht. Nachdem man die Lösung kurze Zeit hat aufkochen lassen, versetzt man sie mit der nötigen Menge Nitrosonaphtollösung und lässt das Ganze erkalten. Die Niederschläge sind kalt zu filtrieren und mit stark verdünnter Weinsäurelösung, darauf mit heissem Wasser auszuwaschen. Der Niederschlag enthält das betreffende Metall in seiner Verbindung mit Nitrosonaphtol. Es ist erforderlich, dass die zu fällenden Metalle als Chloride oder Sulfate in Lösung sind. Salpetersäure wirkt stark lösend auf die Niederschläge; Nitrate sind deshalb umzuwandeln, am besten in die entsprechenden Chloride. Auch thut man gut, die das Chlorid oder Sulfat enthaltende Lösung vorher durch Eindampfen auf ein geringeres Volumen zu bringen und annähernd, falls freie Mineralsäure vorhanden, zu neutralisieren, um sicher zu sein, dass man nicht zuviel Salzsäure hinzusetzt, die beim Eisen-, noch mehr beim Kupferniederschlag leicht lösend wirkt. Ist Eisen zu fällen, so sind höchstens 4 - 5 ccm Salzsäure (1,12) auf 100 ccm der Lösung hinzuzufügen, beim Kupfer nur einige Tropfen, während beim Kobalt 10 ccm auf 100 ccm Lösung statthaft sind.

Das in Lösung gebliebene Antimon reagiert auf Schwefelwasserstoff, ist jedoch als Schwefelantimon ohne weiteres nicht bestimmbar, da dieses mit aus-

geschiedenem Nitrosonaphtol versetzt ist. Letzteres müsste daher erst zersetzt werden; jedoch ist das Resultat auch dann kein sicheres. Besser ist es, das Schwefelantimon samt dem ausgeschiedenen Nitrosonaphtol mit rauchender Salpetersäure zu behandeln. Es tritt heftige Reaktion ein, weshalb Vorsicht zu raten ist. Man erhält anfangs Antimonsäure und pulverförmig ausgeschiedenen Schwefel, während das Nitrosonaphtol zersetzt wird, beim Eindampfen zur Trockene Antimonsäure und Schwefelsäurehydrat. Beim Glühen im Porzellantiegel resultiert dann reines antimonsaures Antimonoxyd, welches zu wägen ist. — Bei meinen Versuchen, Eisen, Kupfer und Kobalt von Antimon zu trennen, wurde eine Antimonsalzlösung den Lösungen der Metalle hinzugesetzt, welche in 20 ccm 0,2571 g Antimon enthielt. Nach Fällungen der Metalle durch Nitrosonaphtol wurde in dem das Antimon enthaltenden Filtrate das eine Mal 0,2579 g, das andere Mal 0,2566 g Antimon nachgewiesen. Auch die Bunsen'sche Methode, das Schwefelantimon mit der 30–50fachen Menge Quecksilberchlorid zu mischen und so das Antimon als antimonsaures Antimon zu bestimmen, lieferte ein zufriedenstellendes Resultat. Es wurden 0,2564 g Antimon gefunden.

Als Beleg für die Trennung des Kupfers von Antimon mögen folgende Analysen dienen.

	Angewandtes $CuSO_4 + 5\,aq$	Gefundenes Kupferoxyd.	Gefundene Procente Kupfer.	Theorie.
1.	0,5332 g	0,1692	25,30 %	25,26 %
2.	0,5157 g	0,1640	25,34 %	25,26 %
3.	0,5410 g	0,1716	25,29 %	25,26 %
4.	0,3062 g	0,0972	25,31 %	25,26 %

Die Gegenwart von Phosphorsäure vermochte das Resultat nicht zu beeinflussen. Es waren an Natriumphosphat bei der dritten Bestimmung 0,2 g, bei der vierten 0,6 g zugegen, welche vollständig in Lösung blieben.

Eine Probe von Bournonit, welche Blei, Antimon und Kupfer enthielt, wurde auf ihren Gehalt an Kupfer untersucht, indem durch rote rauchende Salpetersäure oxydiert wurde (spec. Gew. 1,52). Das noch in Lösung gehende Blei und Antimon blieb nach Zusatz einer Lösung von Nitrosonaphtol in Lösung, und die auf diese Weise gefundene Menge Kupfer war mit dem bekannten Gehalt (3,57 %) übereinstimmend (3,52 %). Zuvor musste natürlich die zur Oxydation verwandte Salpetersäure vor Fällung des Kupfers vertrieben und das Kupfernitrat in das Chlorid verwandelt werden.

Ebenso wurde bei der Untersuchung einer Bronce, welche aus Kupfer, Antimon und Zink zusammengesetzt war, zur Bestimmung des Kupfers Nitrosonaphtol angewendet. Die Legierung wurde ebenfalls mit concentrierter Salpetersäure behandelt, auf dem Wasserbade eingedampft und mit Wasser aufgenommen. Das Antimon, soweit dasselbe oxydiert, wurde abfiltriert, das in Lösung bleibende Kupfer wurde bei Gegenwart von Zink in das entsprechende Chlorid verwandelt und dieses, unbeschadet des zum Teil noch in Lösung befindlichen Antimons, in bekannter Weise durch Nitrosonaphtol gefällt und bestimmt. Der gefundene Procentgehalt betrug 64,79 %, der bekannte Gehalt war 64,80 %. Daneben steht das durch elektrolytische Methode erhaltene Resultat mit 64,89 %, sowie die auf Schwefelkupfer ausgehende Bestimmung mit 64,93 %.

Beleganalysen für die Trennung des Kobalts vom Antimon. Als Kobaltsalz benutzte ich Kaliumkobaltsulfat = $K_2Co(SO_4)_2 + 6\,aq.$

	Angewandtes Kobaltsalz.	Gefundenes Oxyduloxyd.	Gefundene Procente.	Theorie.
1.	0,1226 g	0,0234	13,38 %	13,30 %
2.	0,4922 g	0,0910	13,35 %	13,30 %
3.	0,2900 g	0,0526	13,28 %	13,30 %

An Antimon waren bei den Versuchen 0,2 g, 0,4 g, 0,6 g Brechweinstein in der Lösung des Kobaltsalzes. Die Gegenwart von Phosphorsäure erwies sich bei Ausführung der Bestimmungen in keiner Weise als hinderlich, es waren bei dem dritten Versuche 0,75 g Phosphorsalz hinzugesetzt. Das geglühte Kobaltoxyduloxyd war ganz rein, zeigte auch keine Reaktion auf Phosphorsäure. Bei grösseren Mengen von Kobalt ist es zweckmässig, nachdem man den Niederschlag verascht hat, die Reduktion des Rückstandes im Wasserstoffstrome vorzunehmen und das resultierende reine Kobalt zu wägen. Das Wasserstoffgas ist, bevor es mit dem Kobaltoxyduloxyd in Berührung kommt, durch eine mit Kalihydrat angefüllte Röhre zu leiten. Bei kleineren Mengen ist indessen diese Operation nicht vonnöten und genügt es, das durch starkes Glühen unter Luftzutritt entstandene Kobaltoxyduloxyd (Co_3O_4)[1]) zu wägen.

[1]) A. Zimmermann giebt in den Ann. Chem. 253, S. 324, an, dass die Bestimmung des Kobalts durch Wägung eines derartigen Co_3O_4 den analytischen Ansprüchen genügt.

Beleganalysen für die Trennung des Eisens vom Antimon.

	Angewandtes $Fe_2(NH_4)_2S_3O_{12}SO_4+24aq$ [1]	Gefundenes Oxyd.	Gefundene Procente Eisen.	Theorie.
1.	0,4868 g	0,0817	11,61 %	11,60 %
2.	0,4573 g	0,0762	11,63 %	11,60 %
3.	0,3045 g	0,0502	11,52 %	11,60 %
4.	0,4060 g	0,0678	11,68 %	11,60 %

Ist das Antimon als antimonige Säure zugegen, so sind die Resultate etwas ungenauer. Es empfiehlt sich daher, die antimonige Säure durch Kalichlorat unter Hinzufügen von Salzsäure vorsichtig zu oxydieren, bis keine Chlordämpfe mehr erscheinen. Bei der Trennung des Kupfers von Antimon hat man dann darauf zu achten, dass nicht zuviel Salzsäure zugegen ist, da ja das Kupfernitrosonaphtol nicht unempfindlich gegen freie Salzsäure ist. Es ist daher die Salzsäure annähernd zu vertreiben. Besondere Aufmerksamkeit ist beim Auswaschen erforderlich. Um das Ausfallen des Antimons zu verhindern, verwende man kleine Mengen heissen Wassers, dem man reichlich Weinsäurelösung (1 : 5) zuzusetzen hat, daneben ein paar Tropfen Salzsäure. Überhaupt liegt die einzige Schwierigkeit bei der Trennung des Antimons von den durch Nitrosonaphtol fällbaren Metallen darin, das mechanische

[1]) Es ist nicht durchaus erforderlich, dass das Eisen nur als Oxyd zugegen ist, denn es wird auch in Oxydulsalzen durch Nitrosonaphtol quantitativ ausgefällt; indessen wäscht sich dabei der Niederschlag schwer aus, weshalb man leicht für Eisen eine zu hohe Procentzahl findet. Aus diesem Grunde ist es vorzuziehen, wenn grössere Mengen von Eisen vorhanden, das Oxydul in Oxyd überzuführen.

Ausfallen des Antimons als Hydroxyd oder Oxychlorid zu verhindern. Das bezweckt auch der Zusatz von Weinsäure. Die Vorversuche wurden ohne Zusatz von Weinsäure angestellt. Schon beim Glühen zeigte sich ein ungewöhnlicher Vorgang, indem die Masse aufpuffte. Das geglühte Eisenoxyd hatte eine gelbe Farbe, und beim Auflösen desselben in Salzsäure zeigte sich, dass Antimon mit ausgefallen war.

Nachstehend folgen im Zusammenhang die für das Gelingen der Analyse nötigen Bedingungen:

1. Es ist höchstens 0,3 g der zu fällenden Substanz anzuwenden.
2. Es ist eine genügende Menge freier Essigsäure nötig (50 %), um das Nitrosonaphtol wirksam zu erhalten.
3. Die Fällung ist heiss, bei 0,95 °, vorzunehmen.
4. Um das Antimon in Lösung zu erhalten, hat man 10 — 15 ccm Weinsäurelösung hinzuzusetzen.
5. Das Auswaschen geschieht mit nicht zuviel heissem Wasser, dem man reichlich Weinsäure und ein paar Tropfen Salzsäure beizugeben hat, dann mit Wasser allein.
5. Beim Auswaschen ist es vorteilhaft, den Niederschlag an der Wand des Filtrums hinaufzuspülen, da dann die Veraschung im Tiegel leichter vor sich geht, als wenn das Ganze zusammengeballt ist.
7. Der Rückstand wird in feuchtem Zustande in den Tiegel gebracht, zuerst unter Luftabschluss zersetzt, dann unter Luftzutritt geglüht.

Arsen.

Eine neutrale Lösung von Natriumarsenat wurde mit einer Lösung von Nitrosonaphtol in heisser 50procentiger Essigsäure versetzt. In dem nach dem Erkalten entstehenden gelbbraunen geringen Niederschlage liess die Marsh'sche Arsenprobe eine leichte Reaktion auf Arsen erkennen. Die Reaktion blieb aus, wenn ich zu der Lösung des Natriumarsenats einige Tropfen Salzsäure hinzufügte. Eine salzsaure Lösung von Arsentrioxyd zeigte, wenn heisses Nitrosonaphtol in essigsaurer Lösung hinzugesetzt wurde, auch keinen charakteristischen Niederschlag ausser dem sich etwa in der Kälte ausscheidenden Nitrosonaphtol. Es wurden nun, da mittels Nitrosonaphtols kein Niederschlag von Arsen zu erzielen war, Versuche angestellt, mittels dieses Körpers Kupfer, Eisen oder Kobalt bei Gegenwart von arseniger Säure oder Arsensäure zu fällen. Die Fällung ging stets glatt von statten, und in den von den verschiedensten Versuchen gesammelten Rückständen war mit Hülfe der Marsh'schen Methode keinerlei Arsen nachzuweisen. Die Trennung des Kupfers, Kobalts oder Eisens vom Arsen ist nun in ganz analoger Weise auszuführen wie die vom Antimon. Die das betreffende Metall neben Arsen enthaltende Lösung ist mit Salzsäure anzusäuern[1]), das Metall, oder wenn mehrere vorhanden sind, die Metalle, in ihrer Gesamtheit durch eine essigsaure Lösung von Nitrosonaphtol zu fällen, nachdem man vorher 10—20 ccm Essigsäure hinzugefügt, der Niederschlag mit heissem Wasser, dem man 2—5 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,12) beigegeben, sodann mit heissem Wasser allein auszuwaschen und der noch feuchte Niederschlag im Platintiegel zu glühen. In

[1]) Mengenverhältnisse genau wie oben.

dem Filtrat zeigt sich bei längerem Hindurchleiten von Schwefelwasserstoff ein Niederschlag von Arsentrisulfid bezugsweise Arsenpentasulfid. Die Fällung ist trotz des gegenwärtigen Nitrosonaphtols eine vollständige, denn nachdem der Niederschlag abfiltriert worden, war in dem Filtrat kein Arsen mehr nachzuweisen. Das Arsen als Sulfid zu bestimmen, ist in dieser Form jedoch nicht angängig, da das mit ausgeschiedene Nitrosonaphtol störend ist. Um daher das Arsen im Filtrat zu bestimmen, ist am besten folgender Weg einzuschlagen, der sich als zuverlässig erwies. Falls Arsentrioxyd in Lösung, oxydiere man dasselbe durch Kalichlorat unter Hinzufügen von Salzsäure, wobei sich das in Lösung befindliche und ausgeschiedene Nitrosonaphtol zersetzt, so dass die Flüssigkeit klar erscheint. Die klare Lösung versetze man mit überschüssigem Ammoniak, dann mit Magnesiamischung und bestimme in bekannter Weise das Arsen als arsensaures Ammonmagnesium oder besser als pyroarsensaures Magnesium.

Beleganalysen für die Bestimmung von Kupfer bei Gegenwart von Arsen:

	Angewandtes Kupfersulfat.	Gefundenes Oxyd.	Gefundene Procente Cu.	Theorie.
1.	0,2870 g	0,0912	25,33 %	25,26 %
2.	0,4593 g	0,1453	25,22 %	25,26 %
3.	0,4852 g	0,1540	25,30 %	25,26 %
4.	0,3618 g	0,1144	25,21 %	25,26 %
5.	0,2767 g	0,0878	25,30 %	25,26 %

Bei der ersten, zweiten und dritten Bestimmung waren an Arsentrioxyd 0,25, 0,3, 0,6 g, bei der vierten Bestimmung 0,4 g Kaliarsenat in Lösung. Bei dem fünften Versuche wurden von den in Lösung

gegebenen 0,3149 g Arsen 0,3141 g quantitativ im Filtrate bestimmt. Die gesammelten Glührückstände wurden in Salzsäure gelöst und auf Arsen untersucht. Die Marsh'sche Methode ergab keinerlei Reaktion.

Die Phosphorsäure ist nicht hinderlich, auch wenn sie in erheblichen Mengen zugegen ist. Bei der zweiten Bestimmung waren 2 g Natriumphosphat in Lösung, ohne das Resultat zu beeinflussen; das geglühte Kupferoxyd war frei von Phosphorsäure.

Bestimmung des Kobalts neben Arsen:

	Angewandtes Kaliumkobaltsulfat.	Gefundenes Oxyduloxyd.	Gefundene Procente Co.	Theorie.
1.	0,3402 g	0,0416	13,28 %	13,30 %
2.	0,2790 g	0,0504	13,33 %	13,30 %

Bei Nr. 1 waren 0,35 g Natriumarsenit, bei Nr 2 0,5 g Kaliumarsenat in Lösung. Die geglühten Rückstände waren arsenfrei. Die Gegenwart von Phosphorsäure ist auch hier nicht hinderlich.

Bestimmung des Eisens neben Antimon:

	Angewandte Substanz (s. u.)	Gefundenes Oxyd.	Gefundene Procente Cu.	Theorie.
1.	0,4984 g	0,0822	11,54 %	11,60 %
2.	0,4866 g	0,0811	11,60 %	11,60 %
3.	0,5580 g	0,0932	11,69 %	11,60 %

Verwandt wurde Eisenalaun $Fe_2S_3O_{12}(NH_4)_2SO_4 + 24\,aq.$

Auch hier zeigten die gesammelten Rückstände keine Reaktion auf Arsen, obgleich bei Nr. 1 0,3 g Natriumarsenit, bei Nr. 2 0,4 g Kaliumarsenat, bei Nr. 3 sogar 1,0 g dieses Salzes in Lösung gegeben war.

Die Gegenwart von Phosphorsäure ist bei Fällung des Eisens hier natürlich auch ausgeschlossen, wie oben nachgewiesen.

Auf die Thatsache, dass Kupfer, Kobalt und Eisen durch Nitrosonaphtol gefällt werden, während Arsen und Antimon in Lösung bleiben, gründet sich eine bequeme Trennungsmethode dieser fünf Metalle untereinander. Die bisher vorgeschlagenen Wege zeigen mannichfache Übelstände und Langwierigkeiten. Namentlich hat es schwer gehalten, das Kupfer bei Gegenwart von Arsen und Antimon quantitativ zu bestimmen. Die vielfach gebräuchliche von Classen angegebene Oxalsäuremethode hat den Nachteil, dass sie sehr zeitraubend ist und eine Reihe von Operationen nacheinander bedingt, die keineswegs für die Genauigkeit des endlich gefundenen Resultates Garantie leisten. Dieselbe schreibt auch einen verschiedenen Gang der Analyse vor, je nachdem mehr oder weniger Antimon zugegen ist, was doch zuvor ermittelt werden müsste. Falls wenig Antimon vorhanden, ist die salpetersaure Lösung zur Trockene einzudampfen und mit Kaliumoxalat zu versetzen, nun zu filtrieren und der Rückstand auszuwaschen. Nachdem dann das Filtrat eingeengt, wobei fast die ganze Menge des Kupfers als Kaliumkupferoxalat in blauen Nadeln auskrystallisiert, fügt man Essigsäure hinzu und lässt längere Zeit stehen. Darauf filtriert man, wäscht den Niederschlag mit Essigsäure, Alkohol und Wasser aus, trocknet, glüht schwach im Platintiegel, löst den Rückstand in Schwefelsäure und fällt nun endlich aus dieser Lösung das Kupfer elektrolytisch. Ist neben Arsen Antimon in erheblicher Menge vorhanden, so ist die Bestimmung noch umständlicher. In diesem Falle ist die Substanz erst mit etwa der vierfachen Menge Chlorammonium zu mischen und ganz schwach (was grösste Aufmerksamkeit erfordert) im Platintiegel zu erhitzen. Hierdurch wird fast die ganze Menge von Arsen und Antimon verflüchtigt, sodass

also zur Bestimmung dieser beiden Metalle ein neues Quantum der Substanz erforderlich wird, und in dem Rückstande erst kann die Kupferbestimmung in der eben angegebenen Weise vorgenommen werden. — Die Bestimmung des Kupfers neben Antimon und Arsen auf elektrolytischem Wege herbeizuführen, ein Verfahren, welches in vielen Bergwerken in Gebrauch ist, hat den grossen Übelstand, dass sich der Kupferbeschlag mit einem braunschwarzen Überzug bezieht, was die Genauigkeit des Resultates natürlich beeinträchtigt. Sind die den schwarzen Anflug bedingenden Elemente in geringerer Menge vorhanden, so müssen sie erst verflüchtigt werden, indem man den den schwarzen Anflug enthaltenden Platinmantel abspritzt, ihn dann trocknet und in der Flamme glüht. Arsen und Antimon verflüchtigen sich dann, was also auch zur Bestimmung dieser Metalle eine neue Abwägung erfordert, und das Kupfer geht in Oxydul über. Nun ist der Platinmantel in ein Kupferglas zu hängen, ein grösserer gewogener Mantel darüber zu hängen, letzterer mit dem negativen, ersterer mit dem positiven Pol der Batterie zu verbinden, mittels Salpetersäure eine Lösung der Oxyde vorzunehmen und nun endlich das Kupfer in seiner Gesamtheit elektrolytisch zu fällen. Sind Arsen und Antimon in erheblicher Menge zugegen, so ist die Bestimmung des Kupfers noch schwieriger.

Bei der Trennung des Kupfers von Antimon und Arsen mittels Nitrosonaphtol verfährt man nun einfach so, dass man das Kupfer erst herausschafft, worauf sich im Filtrate leicht Arsen und Antimon nach der Bunsen'schen Methode nach Zersetzung des ausgeschiedenen Nitrosonaphtols trennen und einzeln auf die oben angegebene Weise bestimmen lassen. Ist auch Kobalt vorhanden, so sind Kupfer und Kobalt durch Nitrosonaphtol zugleich zu fällen,

die Summe der Oxyde ist dann zu wägen, worauf dieselben in Salzsäure aufzulösen sind. Bestimmt man nun das Kupfer als Sulfid, so folgt der Gehalt an Kobalt aus der Differenz.

Eine bequeme Methode ist auch die Trennung des Eisens von Antimon und Arsen oder von beiden zugleich, was namentlich dann, wenn auch Kupfer zugegen, mit Schwierigkeiten verknüpft zu sein pflegt. In der Regel verfährt man so, dass man die das Kupfer, Antimon, Arsen und Eisen enthaltende Lösung mit Schwefelwasserstoff sättigt, wodurch die ersten drei Metalle als Schwefelmetalle ausgefällt werden. Nachdem man dieselben abfiltriert, übergiesst man den Rückstand mit Schwefelnatrium, wodurch Arsen und Antimon in Lösung gebracht werden. Die in Schwefelnatrium gelösten Sulfide sind nun durch Versetzen mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion als solche wieder auszuscheiden, nach Verjagen des Schwefelwasserstoffes, was längere Zeit in Anspruch nimmt, zu filtrieren und auszuwaschen. Zur Trennung sind sie wiederum zu lösen, einzudampfen und mit Weinsäure zu versetzen, so dass mit Ammoniak kein Niederschlag entsteht. Bei einer ungenügenden Menge von Weinsäure muss der durch Ammoniak hervorgerufene Niederschlag, nachdem man die klare Flüssigkeit abgegossen, in einem Überschuss dieser Säure gelöst werden. Nun erst kann man das Arsen nach Versetzen der Flüssigkeit mit einem Überschuss von Ammoniak durch Chlormagnesium fällen, worauf das Antimon als Schwefelantimon zu bestimmen ist. Auch das früher von Schwefelantimon und Schwefelarsen getrennte Kupfer ist wiederum mit Schwefelwasserstoff zu fällen, während das vorher nicht durch Schwefelwasserstoff gefällte Eisen durch Ammoniak zu fällen ist, nachdem man zuvor den Schwefel-

wasserstoff zu vertreiben und das Oxydul in das Oxyd überzuführen hat. Diese Operationen nehmen sehr viel Zeit in Anspruch und die Trennung mittels Nitrosonaphtol dürfte vorzuziehen sein, weil sie nicht so häufige Fällungen und Auflösungen bedingt, weshalb sie auch schneller und sicherer zum Ziele führt. Danach sind Kupfer und Eisen zusammen zu fällen durch Nitrosonaphtol und abzufiltrieren. Während dann in dem Filtrate nach Zerstörung des Nitrosonaphtols (siehe oben) Arsen und Antimon auf bekannte Weise getrennt und bestimmt werden können, ist der Gesamtrückstand des Kupfers und Eisens nach dem Glühen im Platintiegel zu wägen, dann in Salzsäure aufzulösen und Kupfer als Schwefelkupfer zu bestimmen. Die Differenz giebt dann den Gehalt an Eisen an.

Das Zinn.

In einer essigsauren Lösung von Zinnchlorür entstand ein beim Erkalten stärkerer gelbbrauner Niederschlag, welcher einen Teil des angewandten Zinns enthielt, während ein anderer in Lösung geblieben war. Eine vollständige Fällung des Zinns war trotz mannichfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht zu erzielen; das Zinn wurde immer nur zum geringeren Teile ausgefällt, während die Hauptmasse in Lösung blieb. Der durch Nitrosonaphtol entstandene Niederschlag löst sich teilweise in Weinsäure, leichter in Salzsäure. Wurde er geglüht, so resultierte im Porzellantiegel schön hellgelb gefärbte Zinnsäure. Da der Niederschlag sich gegen Salzsäure sehr empfindlich erwies, versuchte ich eine Trennung des Kobalts und Eisens von Zinn herbeizuführen. Der Lösung des Kobalts und Zinns wurde reichlich Weinsäure und die zulässig grösste Menge Salzsäure (10 ccm auf 100 ccm Lösung, da

sonst das Kobaltnitrosonaphtol gelöst wird) beigegeben, der Niederschlag mit weinsäure- und salzsäurehaltigem Wasser heiss ausgewaschen und im Porzellantiegel geglüht. Es resultierte eine verkohlte Masse, welche über dem Gebläse zusammenschmolz. Eine ähnliche Erscheinung trat ein, wenn ich das Zinn von Kupfer oder Eisen zu trennen suchte. Eine Trennung der durch Nitrosonaphtol fällbaren Metalle von Zinn auszuführen, erwies sich als unausführbar, auch schon aus dem Grunde, weil das Zinn als Zinnchlorür beim Kochen leicht den Sauerstoff der Luft annimmt und in Zinnsäure übergeht, welche mit dem entstehenden Zinnchlorid eine basische, in Wasser unlösliche Verbindung bildet, so dass das Nitrosonaphtol nur auf das gelöste Zinn einwirken kann. Da weder eine vollständige Fällung des Zinns noch eine vollständige Lösung des entstehenden Niederschlages bei Gegenwart anderer Nitrosonaphtolniederschläge ausführbar, ist es geboten, bei Fällungen des Kobalts, Kupfers, Eisens mittels Nitrosonaphtols dieses vorher durch konzentrierte Salpetersäure zu oxydieren und bei Seite zu schaffen.

Wismuth.

Aus einer salzsauren Lösung von Wismuth wird durch Nitrosonaphtol das Wismuth teilweise gefällt. Der Niederschlag löst sich in Salpetersäure, konzentrierter Salzsäure, auch schon in Weinsäure und Essigsäure. Daraufhin versuchte ich Kobalt bei Gegenwart von Wismuth zu bestimmen, indem ich zu der das Wismuth enthaltenden Lösung auf 100 ccm 5 ccm Salzsäure und reichlich Weinsäurelösung hinzusetzte, um den eventuellen Wismuthniederschlag in Lösung zu bringen. Die Resultate waren, auch bei mehrfacher Abänderung der Säuremengen, stets zu hoch. Günstiger gestalteten sie sich zwar, wenn

ich beim Auswaschen heisses Wasser verwandte, dem ich Salzsäure und Weinsäure beigegeben hatte — die Resultate näherten sich der Theorie auf 2—3 Procente, aber auch in diesen Fällen war in dem Eisenoxyd oder Kobaltoxyduloxyd Wismuth nachzuweisen, während andrerseits Teile vom Kobalt- und Eisennitrosonaphtol bei Anwendung von zuviel Säure in Lösung gegangen waren. Es gelingt nicht, eine genügende Menge von Salzsäure und Weinsäure zur Auflösung des Wismuthnitrosonaphtols anzuwenden, ohne zugleich Teile von den Niederschlägen der zu bestimmenden Metalle mitaufzulösen.

Das Wismuth allein durch Nitrosonaphtol zu bestimmen, ist nicht möglich, da schon der Umstand, dass seine Verbindungen ohne Anwendung von Säuren in Wasser leicht ausfallen, hinderlich ist. Es scheint demnach geboten, das Wismuth bei Anwendung des Nitrosonaphtols zu analytischen Bestimmungen zuvor als Oxychlorid herauszuschaffen.

Silber.

G. v. Knorre fand bei Bestimmung des Kupfers mittels Nitrosonaphtol bei Gegenwart von Silber ungenaue Resultate, was er auf den Umstand zurückführen zu müssen glaubte, dass das Silber die Neigung habe, mit dem Nitrosonaphtol eine Verbindung einzugehen. Nähere Untersuchungen meinerseits ergaben nun folgendes: Versetzt man eine essigsaure Silberlösung (Sulfat) mit einer Lösung von Nitrosonaphtol in Essigsäure, so fällt, namentlich beim Erkalten, ein hellbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag von Silbernitrosonaphtol aus. Fällt man daher Kupfer, Eisen oder Kobalt bei Gegenwart von Silber durch Nitrosonaphtol, so erhält man zu hohe Resultate. Es wurden nun Versuche angestellt, den Silberniederschlag in Lösung zu bringen und Kupfer durch

Nitrosonaphtol zu bestimmen. Die Lösung eines Kupfersalzes, welches 25,26 % Kupfer enthielt, wurde mit Silbersulfat versetzt. Die durch Nitrosonaphtol gefällten Rückstände ergaben 34,24 %, 29,91 % Kupfer in den günstigsten Fällen. Die qualitative Untersuchung ergab auch Silbergehalt; das überschüssige Nitrosonaphtol hat demnach dazu gedient, einen Teil des Silbers mitauszufällen. Der Gedanke, Silber und Kupfer in der Gesamtheit durch hinreichendes Nitrosonaphtol zu fällen, führte jedoch zu keinen Resultaten: Bei einer Legierung, welche Silber und Kupfer zu gleichen Teilen enthielt, wurden stets über 50 % Kupfer und zu wenig Silber gefunden. Dabei war ein Teil des Silbers in Lösung gegangen, und in der That ist das Silbernitrosonaphtol nicht allein gegen Salpetersäure, sondern auch schon gegen verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure sehr empfindlich. Dasselbe ganz in Lösung zu bringen durch Schwefelsäure gelingt indessen nicht. Salpetersäure, welche das Silbernitrosonaphtol leicht auflöst, ist ausgeschlossen, da diese auch auf die durch Nitrosonaphtol entstehenden Verbindungen des Kupfers, Kobalts und Antimons lösend wirkt. Nun wurde versucht, die Lösung zu neutralisieren, um dann eine qualitative Fällung zu erzielen. Es fiel ein schöner brauner Niederschlag aus, die Veraschung im Porzellantiegel ergab fein verteiltes Silber, welches auf dem Gebläse glänzende Kügelchen bildete, aber es fehlten auch jetzt 8—10 Procente. Ebensowenig gelang es, aus alkoholischer oder alkoholisch wässriger Lösung das Silber vollständig zu fällen. — Eine quantitative Bestimmung des Silbers mittels Nitrosonaphtol ist demnach nicht ausführbar; vielmehr ist dasselbe als Silberchlorid vorher auszufällen, worauf für Kupfer etc. das Nitrosonaphtol zur quantitativen Bestimmung angewandt werden kann.

Wolfram.

Eine Lösung von Wolframsäure wurde mit Natriumphosphat versetzt, um bei Zusatz von Säuren das Ausfallen der Phosphorsäure zu verhindern. Dieselbe blieb, nachdem sie mit Essigsäure angesäuert und ihr Nitrosonaphtol beigegeben, völlig klar. Nun wurden, da die Wolframsäure durch Nitrosonaphtol nicht gefällt zu werden schien, Versuche angestellt, Kupfer und Kobalt bei Gegenwart von Wolframsäure zu bestimmen. Eisen ist wegen der Anwesenheit der nicht zu umgehenden Phosphorsäure ausgeschlossen. Um die Bildung von Kupferwolframat zu verhindern, sind einige Tropfen Salzsäure hinzuzufügen, worauf das Kupfer durch Nitrosonaphtol gefällt werden kann. Beim Glühen des Niederschlages bildete sich eine graue Masse, von welcher der Platintiegel nur schwer zu reinigen war. Das Resultat war zu hoch, auch im Porzellantiegel gestaltete es sich nicht günstiger. Stets liess sich, sowohl bei Fällung des Kupfers wie des Kobalts, in den geglühten Rückständen Wolframsäure nachweisen. Das Verhalten der Wolframsäure zu Nitrosonaphtol ist also ähnlich wie das der Phosphorsäure. Während aus einer reinen Lösung der Wolframsäure diese durch Nitrosonaphtol nicht gefällt wird, fällt sie bei Fällungen des Kupfers teilweise mit aus, während ein anderer Teil in Lösung bleibt. — Die Wolframsäure bei einem Überschuss an Kupfer oder Kobalt in ihrer Gesamtheit mit auszuscheiden, gelingt auch nicht, da sich im Tiegel immer eine wolframhaltige schmelzende Masse bildet. Es ist daher bei Gegenwart von Wolframsäure die Fällung eines Metalles durch Nitrosonaphtol nicht vorzunehmen.

Molybdän.

Aus einer neutralen, alkoholischen, alkoholisch-wässrigen oder essigsauren Lösung von Molybdänsäure wird durch eine alkoholische bezugsweise essigsaure Lösung von Nitrosonaphtol ein voluminöser, rotbrauner, dem Kobaltinitrosonaphtol ähnlicher Niederschlag von Molybdännitrosonaphtol ausgeschieden. Der Niederschlag ist beständig gegen Säuren, auch gegen Salpetersäure, was bei den übrigen Verbindungen des Nitrosonaphtols mit Metallen nicht der Fall war. Er löst sich leicht in Kalilauge, teilweise in Ammoniak, mit olivgrüner Farbe und in Königswasser bei längerem Kochen infolge des Einwirkens des frei werdenden Chlors. So ist er auch leicht löslich, wenn man ihn in verdünnte Salzsäure bringt und durch Zusatz von chlorsaurem Kali das entstehende Chlor auf ihn einwirken lässt. Bringt man den Niederschlag in einen Porzellantiegel, so entsteht nach Zersetzung und Verbrennung des organischen Teils Molybdänsäure bei starkem Glühen, welche teilweise schöne nadelförmige Krystalle bildet und an den Deckel sublimiert. Da die Molybdänsäure flüchtig, versuchte ich, sie durch Zusammenbringen mit Kupferoxyd im Tiegel festzuhalten. Aber abgesehen davon, dass die Molybdänsäure nicht vollständig durch Nitrosonaphtol zu fällen ist — es entsteht im Filtrat bei längerem Hindurchleiten immer ein leichter Niederschlag von Schwefelmolybdän — wurde auch beim Glühen mit Kupferoxyd dieselbe nicht festgehalten, denn es resultierte nur ungefähr die Hälfte des angewandten Molybdäns.

Aus den Untersuchungen folgt daher, dass das Nitrosonaphtol zum qualitativen Nachweis des Molybdäns ein charakteristisches Reagenz ist, da noch Zehntel Milligramme wahrgenommen werden, dass es jedoch zur quantitativen Bestimmung des Molybdäns nicht anzuwenden ist.

Uebersicht.

Nach den Untersuchungen über das Verhalten des Nitrosonaphtols zu den am häufigsten vorkommenden Metallen ist für analytische Zwecke über den Gebrauch des Nitrosonaphtols folgendes festzustellen:

1. Es werden durch Nitrosonaphtol einzeln oder in ihrer Gesamtheit gefällt quantitativ:
   Kobalt, Kupfer, Eisen.
2. Es bleiben in Lösung: Quecksilber, Nickel, Chrom, Mangan, Blei, Zink, Aluminium, Cadmium, Magnesium, Calcium, Beryllium, Antimon, Arsen.
3. Es fallen zum Teil aus und wirken bei Fällungen mittels Nitrosonaphtol störend: Silber, Zinn, Wismuth; dieselben sind daher vorher bei Seite zu schaffen als Chlorsilber, Zinnoxyd und Wismuthoxychlorid.
4. Ebenso ist bei Fällungen des Eisens die Phosphorsäure, bei Fällung des Eisens, Kobalts und Kupfers auch Wolframsäure und Molybdänsäure hinderlich.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin auf Veranlassung und unter liebenswürdiger Leitung des Herrn Professor Dr. G. v. Knorre ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinen verehrten Lehrern, den Herren Professoren Dr. Rüdorff und Dr. v. Knorre, für die während der Ausführung meiner Arbeit mir bewiesene freundliche Hilfe meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.